

## EFFECT OF ANNEALING TREATMENTS ON NORMAL STATE RESISTIVITY OF $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{1-x}\text{Ti}_x)_3\text{O}_y$ SUPERCONDUCTOR IN BIPOLARON MODEL

D. Mani Kongnine<sup>1\*</sup>, A. Hamrita<sup>2</sup> and K. Napo<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Université de Lomé – Faculté des Sciences – Laboratoire sur l’Energie Solaire, BP 1515, Lomé - Togo

<sup>2</sup>Université de Carthage – Faculté des Sciences de Bizerte – Département de Physique – Laboratoire de Physique des Matériaux-Structures et Propriétés, 7021 Zarzouna, Tunisie

Received: 25 May 2016 / Accepted: 13 August 2016 / Published online: 01 September 2016

### ABSTRACT

Samples of  $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{1-x}\text{Ti}_x)_3\text{O}_y$  superconductor with  $x=0.00$ ,  $0.01$ ,  $0.03$  have been prepared by solide state reaction method. The effect of annealing treatments on normal electrical resistivity has been done using the bipolaron model. The results of this study show the increase of localized charge when the dopant content increases and the reduction of this localization with annealing treatment.

**Keywords:**  $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{1-x}\text{Ti}_x)_3\text{O}_y$  superconductor, normal state, bipolaron

Author Correspondence, e-mail: [kongnine@yahoo.com](mailto:kongnine@yahoo.com)

doi: <http://dx.doi.org/10.4314/jfas.v8i3.14>

### 1. INTRODUCTION

Dans les cuprates supraconducteurs, le cuivre et l’oxygène jouent un rôle prépondérant dans l’apparition de la supraconductivité. Pour le composé supraconducteur  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$  (YBCO), deux sites de cuivre sont à distinguer : le cuivre Cu(1) qui forme avec les atomes d’oxygène les chaînes CuO et le cuivre Cu(2) qui forme avec l’oxygène les plans  $\text{CuO}_2$  [1, 2].

Pour comprendre la supraconductivité dans les cuprates, plusieurs études sur la substitution



du cuivre dans le composé YBCO par des éléments de transition 3d comme le fer [3], le nickel [3,4], le cobalt [3,5], le vanadium [3] et le zinc [2,6] ont été faites. Toutes ces substitutions montrent une décroissance de la température de transition supraconductrice  $T_c$  en fonction du taux de substitution. A cause de leur contrast magnétique, les dopants les plus utilisés sont le nickel et le zinc. De tous les dopants, c'est la substitution avec le zinc qui présente la plus grande décroissance de la température de transition supraconductrice. Ce qui fait dire à certains auteurs que le zinc occupe le site de cuivre Cu(2) où a lieu la supraconductivité. En introduisant un désordre électronique dans les plans  $\text{CuO}_2$ , il est plus destructeur à la supraconductivité que le nickel qui occupe le site de cuivre Cu(1). Pour d'autres auteurs, les deux sites de cuivre sont occupés de façon aléatoire. En faisant, des traitements thermiques, S. Adachi et al montrent que le nickel migre du site de cuivre Cu(1) vers le site de cuivre Cu(2) pour une température de recuit élevée et pour une pression faible d'oxygène [4]. Ils observent aussi que dans une atmosphère réduite (azote), le zinc migre du site de cuivre Cu(1) vers le site de cuivre Cu(2) [2].

Quant à Z. Xue et al. [6], ils montrent que les échantillons traités avec le zinc aux températures de recuit élevées (supérieur à  $300^\circ\text{C}$ ), voient leur teneur en oxygène diminuer. Et comme le composé YBCO est très sensible à la teneur en oxygène, c'est donc ce déficit d'oxygène qui explique les résultats observés par S. Adachi et al. La question de la substitution du site du cuivre reste donc ouverte. En dehors de cette problématique, très peu de travaux ont été effectués sur la substitution avec le titane.

Pour le titane, Y. Nish [7] et E. Talik [8], trouvent que de faibles substitutions augmentent la température de transition tandis que R. Xu [9] et M. Sahoo et al. [10] montrent que la même substitution diminue  $T_c$ . Confirmant la diminution de  $T_c$ , K. M. Jadhav et al [11] l'attribuent à une réduction du taux d'oxygène provoquée par l'introduction du titane dans la structure de l'YBCO. Ce qui entraîne la diminution de la densité des porteurs de charge que sont les trous. Pour contribuer aux études faites sur la substitution du cuivre, il est étudié dans cet article l'effet d'un multicycle de recuit sur la substitution du cuivre par le titane à travers des mesures de résistivité électrique en fonction de la température. Cette résistivité étant non linéaire, il est espéré que la compréhension de ce comportement pourrait expliquer la

supraconductivité dans les cuprates. Il existe une multitude de modèles théoriques qui essaient d'expliquer la résistivité de l'état normal des supraconducteurs parmi lesquels celui du bipolaron, développé par Alexandrov et Mott. En utilisant ce modèle, nous tentons de comprendre la résistivité de l'état normal de nos échantillons.

D'après ce modèle, les états d'énergie basse sont caractérisés par l'existence simultanée de bipolarons et de polarons thermiquement excités. A l'état normal, le gaz de Bose est non dégénéré et la condensation des bipolarons ne survient qu'en dessous de  $T_c$ . Les polarons thermiquement excités sont donc responsables de la résistivité de l'état normal dans les cuprates sous dopés en dessous de la température  $T_g$ , où la densité des bipolarons est comparable à celle des polarons. Dans la zone  $T \ll T_g$ , le nombre de polarons est faible. La bande d'énergie occupée par un bipolaron est séparée de celle d'un polaron par le gap d'énergie  $\Delta / 2 = K_B T_g$ ,  $\Delta$  est l'énergie d'appariement des bipolarons. Ce modèle prédit la résistivité électrique de l'état normal sous la forme :

$$\dots(T) = \dots_0 \frac{(T/T_L)^2 + \exp(-\tilde{S}/T)}{[1 + A(T/T_c)y^{1/2}\exp(-T_g/T)]} \quad (1)$$

$$y \approx 1 - \exp(-T_0/T) \quad (2)$$

Où  $\dots_0 = bm_b / [2e^2(x - n_L)]$ ,  $x$  est la concentration du dopant et  $n_L$  le nombre de charges localisées.  $T_L = (b/a)^{1/2}$  où  $a$  est la contribution de la diffusion des porteurs de charges itinérants et  $b$  celle des phonons optiques.  $A = (m_b/m_p)^{5/2} \approx 6$  est le rapport massique du bipolaron et du polaron.  $T_0 = f(x - n_L)/m_b \approx T_c$ ,  $T_g$  est la température du pseudogap et  $\tilde{S}$  l'énergie des phonons optiques [12,13,14].

## 2. EXPÉRIMENTATION

La synthèse par réaction à l'état solide a été utilisée pour élaborer des échantillons de  $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{1-x}\text{Ti}_x)_3\text{O}_y$  pour  $x=0,00$  ;  $0,01$  et  $0,03$  par mélange des quantités stoechiométriques de  $\text{Y}_2\text{O}_3$  (99,9%), de  $\text{Ba}_2\text{CO}_3$  (99,9%), de  $\text{CuO}$  (99,9%) et de  $\text{TiO}_2$  (99,9%) dans un mortier en

agate. Les mélanges ont été pastillés à la pression de 750 MPa et placés dans des creusets en alumine avant d'être calcinés. Trois cycles de recuit ont été utilisés : le cycle 2T, le cycle 3T et le cycle 4T.

Le cycle 2T consiste d'abord à une durée de calcination des échantillons de 12 heures. Après quoi, les échantillons sont broyés dans un mortier en agate en fine poudre. Cette poudre est mise en pastille sous une pression de 750MPa avant d'être placée dans des creusets en alumine pour une phase de recuit de 12 heures à 950°C.

Le cycle 3T consiste à broyer les échantillons ayant subit un cycle 2T puis à les mettre en pastille sous une pression de 750 MPa. Ensuite, les pastilles étant placées dans des creusets en alumine, elles subissent un cycle de recuit de 36 heures. Pour le cycle 4T, les échantillons du cycle 3T, après broyage en poudre fine, sont mis en pastilles à une pression de 750 MPa puis recuits à une température de 950°C pendant 36 heures. Le recuit se fait à l'air.

La résistivité en fonction de la température a été mesurée en utilisant le système cryogénique CCS 450, par la méthode des quatre points, sur des échantillons pratiquement de mêmes dimensions (2,5 x 0,5 mm<sup>2</sup>) découpés sous forme rectangulaire. La laque d'argent a été utilisée pour faire des contacts électriques avec une résistance de contact inférieure à 0,5 . L'étude de la résistivité de l'état normal a été faite par ajustement des courbes expérimentales de résistivité électrique en fonction de la température par le modèle du bipolaron suivant l'équation 1.

### 3. RÉSULTATS ET DISCUSSION

La Figure1 présente les courbes de résistivité électrique des échantillons élaborés en rapport aux différents cycles de recuit.

La Figure 1.a présente les résultats des échantillons contenant 0% de titane. On observe sur cette figure que la résistivité de l'état normal augmente en fonction du cycle.

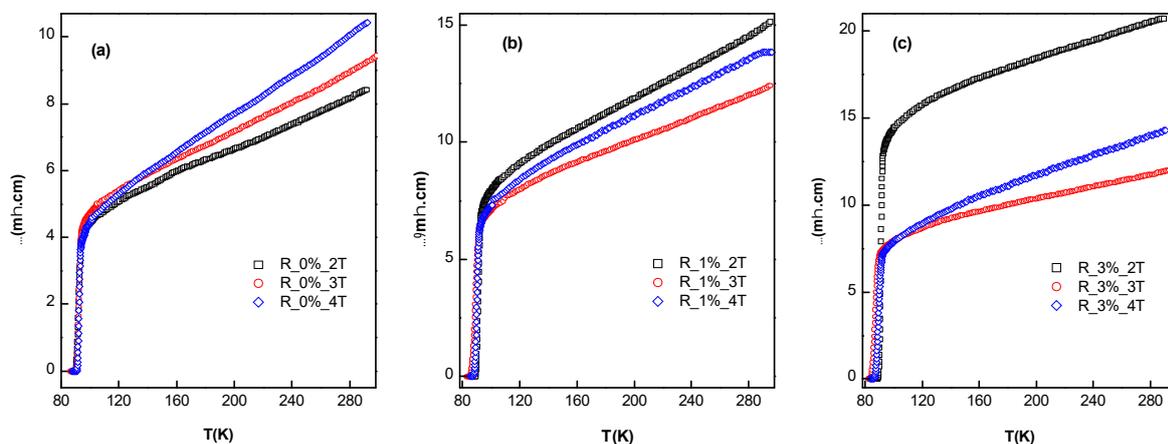
A la Figure 1.b, sont présentés les résultats des échantillons contenant 1% de titane. Nous constatons d'abord que l'ensemble des courbes de résistivité est translaté vers les valeurs supérieures et qu'ensuite, la résistivité de l'état normal des échantillons du cycle 3T est la plus faible. Celle du cycle 2T est la plus grande et celle du cycle 4T intermédiaire du cycle 3T et

2T.

Pour les échantillons de 3% de substitution, représentés à la Figure 1.c, les mêmes tendances que celles de la Figure 1.b sont observées. La seule différence provient du fait que la résistivité des échantillons 2T se décale davantage vers les valeurs supérieures tandis que celles des échantillons des cycles 3T et 4T restent pratiquement inchangées.

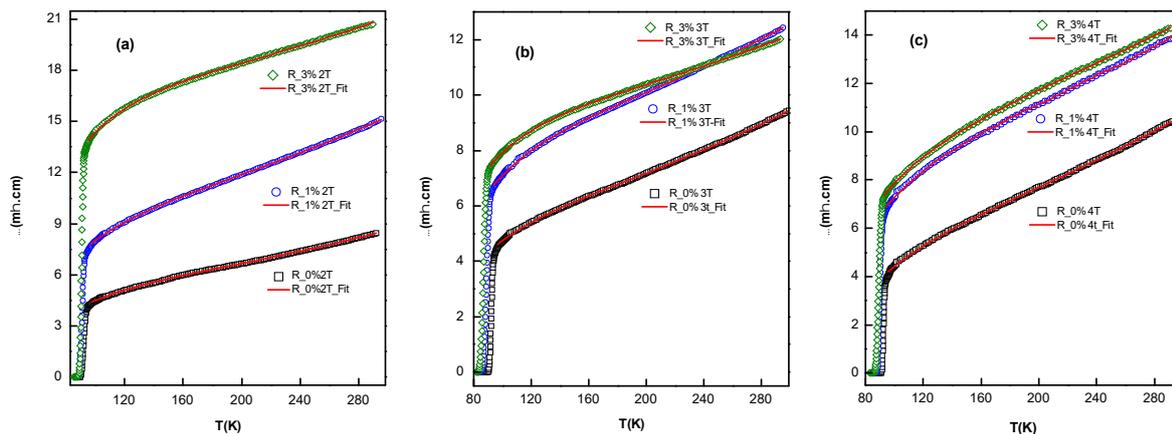
En résumé, la résistivité électrique de l'état normal s'est abaissée lorsqu'on a augmenté le cycle de recuit sauf pour 0% de substitution. Le cycle 3T présente la plus basse résistivité électrique de l'état normal des échantillons contenant le titane. Le broyage intermédiaire et la multiplication du cycle de recuit ont permis de mieux homogénéiser les échantillons et de rendre la réaction plus complète [2,6], réduisant la quantité de réactif non réagi et abaissant ainsi la résistivité des cycles 3T et 4T.

L'augmentation de la résistivité de l'état normal en fonction du taux de substitution du cuivre, nettement visible sur la Figure 2 pourrait provenir de la diminution de la densité des porteurs de charges libres ou de la diffusion de ceux-ci avec les impuretés ou encore de leur localisation. Ceci en rapport avec la diminution du taux d'oxygène et le désordre électronique probable induit par la présence du dopant [1,14].



**Fig.1.** Résistivité électrique en fonction de la température et du cycle de recuit (2T, 3T, 4T) des échantillons : (a) 0% ; (b) 1% et (c) 3%

Afin de vérifier nos hypothèses, nous avons utilisé le modèle du bipolaron pour simuler les courbes de résistivité électrique de nos échantillons. La Figure 2 illustre cette simulation.



**Fig.2.** Résistivité électrique en fonction de la température pour chaque cycle : (a) 2T ; (b) 3T ; (c) 4T des échantillons de 0% ; 1% ; 3% associée aux courbes d’ajustement de l’état normal par le modèle du bipolaron en rouge (trait continu)

Les résultats de simulation obtenus sont résumés dans les Tableaux 1, 2 et 3 respectivement pour les cycles 2T, 3T et 4T. La valeur du facteur de qualité  $\chi^2$  témoigne de la justesse de l’ajustement. Cependant, il faut noter que le modèle du bipolaron a été imaginé pour la résistivité de l’état normal dans les plans (a, b) alors que nos échantillons sont massifs et polycristallins. Aussi, la diffusion des porteurs de charges au niveau des joints de grain et la conduction hors des plans (a, b) ne sont pas pris en compte.

**Tableau 1.** Paramètres d’ajustement obtenus à partir des courbes de résistivité des différents échantillons (0% ; 1% ; 3%) de la série 2T

<b>x</b>	$\rho_0 (m \cdot cm)$	$T_0 (K)$	$T_L (K)$	$T_g (K)$	$\chi^2$
0	9,68	91,37	286,59	299,31	0,999
0,01	28,99	119,92	378,36	202,55	0,999
0,03	54,37	109,19	563,32	191,20	0,999

**Tableau 2.** Paramètres d'ajustement obtenus à partir des courbes de résistivité des différents échantillons (0% ; 1% ; 3%) de la série 3T.

$x$	$x_0(m.cm)$	(K)	$T_L(K)$	$T_g(K)$	$r^2$
0,00	14,30	112,39	322,93	227,93	0,999
0,01	23,02	111,54	388,38	225,53	0,999
0,03	29,96	109,98	519,04	188,50	0,999

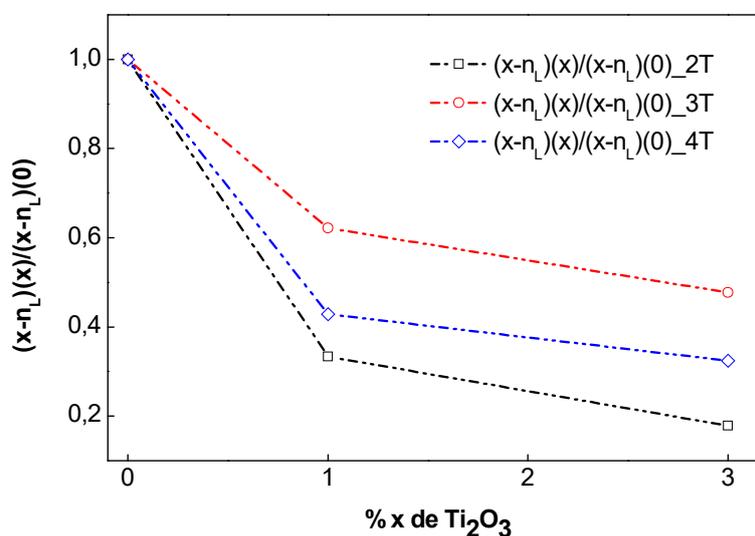
**Tableau 3.** Paramètres d'ajustement obtenus à partir des courbes de résistivité des différents échantillons (0% ; 1% ; 3%) de la série 4T.

$x$	$x_0(m.cm)$	(K)	$T_L(K)$	$T_g(K)$	$r^2$
0,00	13,47	131,06	284,86	258,68	0,999
0,01	31,40	133,51	431,06	196,64	0,999
0,03	41,54	132,77	530,94	149,99	0,999

Le paramètre de simulation  $T_L$  augmente en fonction du taux de dopage signifiant ainsi une augmentation de la diffusion des porteurs de charges avec les phonons optiques. Du paramètre de fittage  $x_0 = bm_b / [2e^2(x - n_L)]$ , on déduit la densité de charges mobiles  $(x - n_L)$ . A la Figure 3, est représentée l'évolution de la densité de charges mobiles en fonction du cycle de recuit et du taux de titane des échantillons. Nous constatons que pour tous les cycles de recuit, la densité des charges mobiles diminuent au fur et à mesure qu'on augmente la quantité de titane. Nous pouvons conclure que la présence du titane et/ou la diminution de la teneur en cuivre est responsable de la localisation des charges mobiles. Cette localisation est beaucoup plus lente pour les échantillons du cycle 4T que pour ceux du cycle 3T et 2T respectivement. Ces résultats sont en accord avec ceux de K. M. Jadhav qui montrent que la substitution du cuivre par le titane réduit la température de transition supraconductrice  $T_c$ . Ceci par réduction de la densité des charges mobiles dû à la recombinaison des trous dans les plans  $CuO_2$  avec les électrons apportés par le titane [11].

L'état normal de nos échantillons serait donc contrôlé par la diffusion des charges mobiles

avec les phonons optiques associée à leur localisation. Pour mieux étayer nos hypothèses, des analyses complémentaires notamment la diffraction des rayons x, le titrage iodométrique de l'oxygène et des observations microstructurales sont nécessaires.



**Fig.3.** Taux de diminution des porteurs de charges libres déduit du modèle du bipolaron

#### 4. CONCLUSION

Nous avons effectué une substitution du cuivre par du titane dans le composé supraconducteur YBCO. Pour comprendre la résistivité de l'état normal, nous avons utilisé le modèle du bipolaron qui s'adapte parfaitement à nos mesures expérimentales. Les résultats montrent que les charges mobiles sont de plus en plus localisées lorsqu'on augmente le taux de titane et que l'augmentation du cycle de recuit associé au broyage intermédiaire permettent de réduire cette localisation.

#### 5. RÉFÉRENCES

- [1] Ruixing L, Bonn D A, Hardy W N. Phys. Rev. B 73, 2006, 180505 (R), doi : [10.1103/PhysRevB.73.180505](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.73.180505)
- [2] Adachi S, Kasai C, Tajima S, Tanabe K, Fujihara S, Kimura T. Lowered Tc of YBa<sub>2</sub>(Cu,Zn)<sub>3</sub>O<sub>7-δ</sub> by homogenizing procedure and annealing treatments. Physica C, 2001, 351, 323-328
- [3] Dupree R, Gencten A, Paul D McK. A <sup>89</sup>Y NMR study of substitution for copper in

$\text{YBa}_2(\text{Cu}_{1-x}\text{M}_x)_3\text{O}_7$ . *Physica C*, 1992, 193, 81-89

[4] Adachi S, Itoh Y, Machi T, Kandyel E, Tajima S, Koshizuka N. Control of  $T_c$  for Ni-substituted  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ - by annealing treatments. *Phys Rev B*, 2000, 61(6), 4314-4318

[5] Sydow J P, Buhrman R A, Moeckly B H. Basal plane oxygen vapor pressure of Co-doped  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ - . *Appl. Phys. Lett.*, 1998, 72(26), 3512-3514

[6] Xue Z, Fu H H, Dong A, Che G, Wang Y, *Mat.-wiss. u. Werkstofftech.*, 2011, 42 (8), 727-730. doi: [10.1002/mawe.201100697](https://doi.org/10.1002/mawe.201100697)

[7] Nishi Y, Moriya S, Tokunaga S. Titanium addition in the high  $T_c$  Y-Ba-Cu-O oxide. *Journal of Materials Science Letters* 7, 1988, 359-360

[8] Talik E, Szade J, Heimann J.  $T_c$  enhancement in Y-Ba-Cu-O by titanium addition. *Physica C*, 1990, 165, 434-436

[9] Xu R, Ping Y. Effect of titanium substitution on the high- $T_c$  superconductor  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ - . *Journal of Materials Science Letters* 8, 1989, 1461-1463

[10] Sahoo M, Behera D. *J. Supercond. Nov. Magn.* 2013. doi: [10.1007/s10948-013-2269-2](https://doi.org/10.1007/s10948-013-2269-2)

[11] Jadhav K M, Raibagkar R L, Bichile G K, Kuberkar D G, Kulkarni R G. Influence of Hole Filling by Ti on the Superconductivity of  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ - . *Journal of Superconductivity*, 1995, 8(3), 373-375

[12] Ghorbani S R, Rostamabadi E. *Physica C* 468, 2008, 60-65,

doi : [10.1016/j.physc.2007.10.013](https://doi.org/10.1016/j.physc.2007.10.013)

[13] Aghabagheri S, Mohammadzadeh M R. *Supercond. Sci. Technol.* 23, 2010, 045003 (4pp). doi: [10.1088/0953-2048/23/4/045003](https://doi.org/10.1088/0953-2048/23/4/045003)

[14] Esmali A, Sedghi H, Golzan M M. *J Supercond Nov Magn* 24, 2011, 2237-2242,

doi: [10.1007/s10948-011-1190-9](https://doi.org/10.1007/s10948-011-1190-9)

[15] Jorgensen J D, PEI S, Lightfoot P, Shi H, Paulikas A P, Veal B W. Time-dependent structural phenomena at room temperature in quenched  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.41}$  – Local oxygen ordering and superconductivity. *Physica C*, 1990, 167, 571-578

**How to cite this article:**

Mani Kongnine D, Hamrita A, Napo K. effect of annealing treatments on normal state resistivity of  $\text{yBa}_2(\text{Cu}_{1-x}\text{Ti}_x)_3\text{O}_y$  superconductor in bipolaron model. *J. Fundam. Appl. Sci.*, 2016, 8(3), 910-918.